

6.01/2015 学修相談実施報告

来室学生

一回生 男子 三名

計三名

質問内容

1. 三名は一人ずつ個別に質問に来たが、いずれも基礎化学の授業の熱力学に関するプリント4枚の問題と解答に関する質問であった。質問はいろいろあったが、主なものは
(i)問題の一つで、気体の温度を求めるのに、高校で習ったボイル・シャルルの法則を用いてもよいか、(一名)
(ii)比熱を用いた熱量変化の計算で、理想気体の比熱の式や、内部エネルギーと比熱の関係は覚えればよいか、(二名)
であった。

回答内容

1. (i) ボイル・シャルルの法則を表わす式

$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ から T_2 を求めているが、それでよい、理想気体の状態方程式から、その式は導ける、ボイル・シャルルの法則は非理想気体では成り立たない、気体には排除体積があり分子間には引力が働くので、 $PV = nRT$ という状態方程式では十分でなくなる、と回答。簡単にファンデルヴァールスの式に言及しておいた。

(今頃になって気付いたことですが、学生は圧力を表わすのに小文字の p を使っていました。私は熱力学変数の整合性から無意識に大文字を使っていたので、あれ? と思って高校の参考書を見ると、確かに小文字が使われています。アトキンスでも小文字ですが、他の物理化学の本では大文字が一般的です。古い Pitzer や Callen の Thermodynamics でも大文字。しかし物理の本では小文字を用いているようで、国際単位として圧力の記号は定まっていらないのでしょうか。こんなことでも学生は戸惑うようです。)

- (ii) $U = \frac{5}{2}RT$ 、 $C_V = \frac{5}{2}R$ 、 $C_P = \frac{7}{2}R$ 等を用いた計算で、質問した学生は、どこまでが与えられた条件で、どこからが自分で導けるものか、全部覚えなければならないのか、戸惑っていた。

比熱の定義((一定量の物質について)温度を一度上げるのに必要な熱量)について説

明し、熱量変化 δQ は経路によって異なること、つまり体積一定での $(\delta Q)_V$ と圧力一定での $(\delta Q)_P$ は異なることを説明した上で、下式(1)、(2)を誘導し、

$$(dU)_V/(dT)_V = (\delta Q)_V/(dT)_V \Rightarrow (\partial U/(\partial T))_V = C_V \quad (1)$$

$$(d(U + PV))_P = (\delta Q)_P \Rightarrow (\partial H/(\partial T))_P = C_P \quad (2)$$

圧力一定の時に勝手に

$$(dU)_P/(dT)_P = (\delta Q)_P/(dT)_P \Rightarrow (\partial U/(\partial T))_P = C_P \quad (\text{正しくない式})$$

と書いては間違いであること、また式(1)、(2)から式(3)が導けると説明した上で、

$$C_P - C_V = R \quad (3)$$

現段階では、覚えるのは理想気体の内部エネルギー $U(T)$ がどのような式で与えられるかだけでよいのではないかと、後は自分で導くことができる、と回答した。

以上